

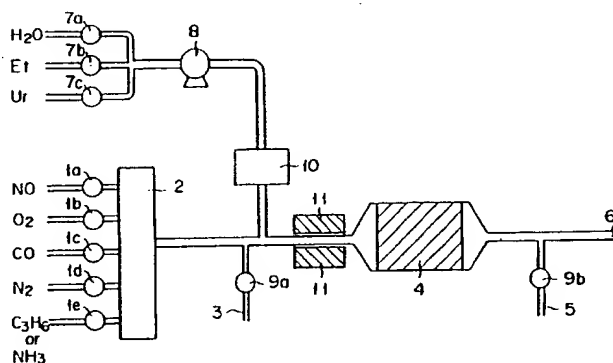


特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 5 B01D 53/36, B01J 23/58, 23/40, 23/64, 23/89	A1	(11) 国際公開番号 WO 94/25143 (43) 国際公開日 1994年11月10日 (10. 11. 94)
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/00718 (22) 国際出願日 1994年4月28日 (28. 04. 94) (30) 優先権データ 特願平5/103183 1993年4月28日 (28. 04. 93) JP 特願平5/225983 1993年9月10日 (10. 09. 93) JP (71) 出願人 株式会社 日本船機 (NIPPON SHOKUBAI CO., LTD.) (JP/JP) 〒541 大阪府大阪市中央区高麗橋4丁目1番1号 Osaka, (JP) (72) 発明者 土谷一雄 (TSUCHITANI, Kazuo) 〒670 兵庫県姫路市西今宿6丁目2番22号503 Hyogo, (JP) 堀 正雄 (HORI, Masao) 〒672 兵庫県姫路市飾磨区橋786番地346 Hyogo, (JP) 乾 哲 (INUI, Satoshi) 〒670 兵庫県姫路市安田3丁目110番地902 Hyogo, (JP) (74) 代理人 弁理士 八田幹雄 (HATTA, Mikio) 〒102 東京都千代田区二番町11番地9 ダイアパレス二番町 Tokyo, (JP) (81) 指定国 CA, JP, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	添付公開書類 国際調査報告書	

(54) Title : METHOD OF REMOVING NITROGEN OXIDES CONTAINED IN EXHAUST GAS

(54) 発明の名称 排ガス中の窒素酸化物除去方法



(57) Abstract

A method of removing nitrogen oxides contained in an exhaust gas, which comprises bringing the exhaust gas in an oxidizing atmosphere into contact with a catalyst composed of a catalytically active component comprising 0.1-30 g/l-catalyst of at least one noble metal selected from the group consisting of Pt, Pd, Rh and Ru or a compound thereof and 1-80 g/l-catalyst of at least one metal selected from the group consisting of Li, K, Na, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr and Ba or a compound thereof and a refractory inorganic oxide to thereby cause the catalyst to adsorb the nitrogen oxides contained in the exhaust gas, and then introducing intermittently a reducing substance into the exhaust gas to thereby reduce the nitrogen oxides adsorbed onto the catalyst, thus cleaning the exhaust gas.

(57) 要約

P t、P d、R hおよびR uよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属またはその化合物0.1~30g/リットル-触媒およびL i、K、N a、R b、C e、B e、M g、C a、S rおよびB aよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属またはその化合物1~80g/リットル-触媒からなる触媒活性成分と、耐火性無機酸化物とからなる触媒を、排ガスと酸化雰囲気下に接触させて該排ガス中の窒素酸化物を該触媒に吸着させ、次いで該排ガス中に還元物質を間欠的に導入して該触媒に吸着された窒素酸化物を還元して浄化することによる排ガス中の窒素酸化物の除去方法である。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第1頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	CZ	チェッコ共和国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド
AT	オーストリア	DE	ドイツ	KR	大韓民国	PL	ポーランド
AU	オーストラリア	DK	デンマーク	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル
BB	バルバドス	EE	エストニア	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア
BE	ベルギー	ES	スペイン	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
BF	ブルキナファソ	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SD	スーダン
BG	ブルガリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SE	スウェーデン
BJ	ベナン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BR	ブラジル	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BY	ベラルーシ	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
CA	カナダ	GN	ギニア	MG	マダガスカル	TD	チャード
CF	中央アフリカ共和国	GR	ギリシャ	ML	マリ	TG	トーゴ
CG	コンゴ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TJ	タジキスタン
CH	スイス	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TT	トリニダードトバゴ
CI	コート・ジボワール	IT	イタリア	MW	マラウイ	UA	ウクライナ
CM	カメルーン	JP	日本	NE	ニジェール	US	米国
CN	中国	KE	ケニア	NL	オランダ	UZ	ウズベキスタン共和国
CS	チェコスロヴァキア	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	VN	ヴェトナム

明 細 書

排ガス中の窒素酸化物除去方法

技術分野

本発明は、産業排ガス中の窒素酸中物の浄化に関する。
詳しくは、ボイラー、発電用のプラント、工業用プラント、
またはガソリン、ディーゼルエンジン等の内燃機関等から
の産業排ガス中の窒素酸中物の浄化に関するものである。

背景技術

近年、自動車等の内燃機関、ボイラー、工業用プラント
等から排出される排気ガス中には、窒素酸化物（以下、窒
素酸化物の総称として NO_x という場合がある。）等の有
害物質が含まれ、大気汚染の原因となっている。一般に、
 NO_x は酸化雰囲気（排ガス中の燃料の未燃焼成分を完全
燃焼するに必要とする以上の酸素が排ガス中に存在してい
る雰囲気）では還元または分解し難く、これらの排気ガス
中の NO_x の除去は困難である。このため、排気ガス中の
 NO_x の除去が種々の方面から検討されている。

従来、自動車の排気ガスにおいては、三元触媒を用いて
排気ガスを処理し、 NO_x を炭化水素（ HC ）および一酸
化炭素（ CO ）と同時に除去する方法が用いられている。
しかしながら、この方法では、排ガス雰囲気がストイキオ

メトリ（理論空燃比であり、燃料を完全燃焼するだけの空気比率をいう）付近での使用であり、この理論空燃比以上に過剰の空気を導入して運転した場合、排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素等の未燃焼成分を完全燃焼させるのに必要な酸素量以上の酸素が存在するため、このような酸化雰囲気中の排気ガス中では、 NO_x を還元、分解し、除去するのは困難である。

また、ディーゼルエンジンやボイラーにおいては、アンモニア、水素または一酸化炭素等の還元剤を用いるのが一般的である。しかしながら、この方法においては未反応の還元剤の回収、処理のための特別な装置が必要という問題があり、自動車のエンジンやビルのコージェネレーションシステムのような小型の NO_x 発生源への適用が困難であり、さらに特に比較的低濃度の NO_x の除去に対しては著しく効率が低下する。

最近、 NO_x の除去方法として銅イオンを含有する結晶性アルミノ珪酸塩からなる NO_x 分解触媒を用いる方法が提案されているが（JP-A-60-125250、US-A-4297328等）、これは単に一酸化窒素（ NO ）が窒素（ N_2 ）と酸素（ O_2 ）とに分解可能であると示されているにすぎず、実際の排ガス条件下で有効に NO_x を除去することは困難である。また、一般にアルミノ珪酸塩は耐熱性に乏しく、高温での使用に耐えられないことが知られている。

また、JP-A-63-100919には、炭化水素の存在下に酸化雰囲気下で銅含有触媒を用いて排ガスを処理すると炭化水素との反応が優先的に促進され、 NO_x が効率よく除去できることが記載されている。この方法において使用する炭化水素は排ガス中に含まれている炭化水素でも、あるいは外部から必要に応じて添加する炭化水素でもよいとされている。以下に、その具体的態様を示すと、まず排ガスを銅含有触媒に接触させて NO_x を除去し、次いで酸化触媒に接触させて炭化水素、一酸化炭素などを除去するものである。この方法では、排ガス中に炭化水素が少ない場合、継続的に炭化水素を排気中に導入しなければならない。また、酸化雰囲気において、炭化水素と NO_x の反応よりHCの燃焼が優先的に起こるため、十分な NO_x 浄化を行なうためには大量の炭化水素の導入が必要となる。

さらに、JP-A-04-250822には、トンネル内などの NO_x を含む空気を吸収塔に通じて NO_x を吸収・濃縮し、次いで脱離させた NO_x を NO_x 還元触媒が充填された反応塔に導入して浄化する方法が記載されている。この方法では、 NO_x の吸収と還元には2つの装置が必要となる。

このように排ガス中の NO_x を効率よく分解除去し、高温耐久性に優れ、かつ搭載性に優れた NO_x 除去方法は開発されていないのが現状である。

したがって、本発明の目的は、上記の弊害を防止し、酸

化雰囲気中の排ガス中の NO_x を効率よく除去する方法を提供することにある。

発明の開示

上記目的は、白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属または該貴金属の化合物を触媒、1リットル当り金属換算で0.1～30gおよびリチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または該金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で1～80gからなる触媒活性成分と耐火性無機酸化物とからなる触媒を、排ガスと酸化雰囲気下に接触させて該排ガス中の窒素酸化物を該触媒に吸着させ、次いで該排ガス中に還元物質を間欠的に導入して該触媒に吸着された窒素酸化物を還元して浄化することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の除去方法により達成される。

本発明はまた、さらにマンガン、銅、コバルト、モリブデン、タングステンおよびバナジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の重金属または該重金属の化合物を、触媒1リットル当り0.1～50g含有してなる前記方法である。本発明はさらに、該触媒の窒素酸化物飽和吸着量が触媒1リットル当り6～30ミリモルである前記方法である。本発明は該触媒において、触媒に吸着された窒素酸

化物（NOとして換算）1モルに対し、還元物質をモル比で1～10倍量含有するガスを7秒～60分、好ましくは7秒～20分間隔で0.1～20秒間導入してなる前記方法である。本発明はまた、該触媒の飽和窒素酸化物の全吸着量の50%に達する前に還元物質を導入してなる前記方法である。本発明はさらに、該排ガスが内燃機関の排ガスである前記方法である。本発明はまた、該内燃機関の吸気系において、空燃比をさげることにより排ガス中に還元物質を導入してなる前記方法である。本発明はさらに、該内燃機関の吸気系において、理論空燃比ないしリッチ空燃比にすることにより還元物質を該ガス中に導入してなる前記方法である。本発明はまた、系外から還元物質を該排ガス中に導入してなる前記方法である。

上記目的は、排ガスの流れに対し、上流側に白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属または該貴金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で0.1～30gおよびリチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または該金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で1～80gからなる触媒活性成分と耐火性無機酸化物を触媒1リットル当り50～400gとからなる触媒を設置し、かつ該排ガスの流れに対して下流側に酸化触媒または三元触媒

を設置してなることを特徴とする排気ガス中の窒素酸化物の除去方法。によっても達成される。

上記目的は、排ガスの流れに対し、上流側に白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属または該貴金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で0.1～30g、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または該金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で1～80gおよびマンガン、銅、コバルト、モリブデン、タングステンおよびバナジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の重金属または該重金属の化合物を、触媒1リットル当り0.1～50gからなる触媒活性成分と耐化性無機酸化物を触媒1リットル当り50～400gとからなる触媒を設置し、かつ該排ガスの流れに対して下流側に酸化触媒または三元触媒を設置してなることを特徴とする排気ガス中の窒素酸化物の除去方法によっても達成される。

本発明はまた、該酸化触媒が白金およびパラジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属を触媒1リットル当り0.1～10gと、耐火性酸化物を触媒1リットル当り10～300g含有するものである前記方法である。

本発明はさらに、該酸化触媒がさらに希土類元素、ニッケル、コバルトおよび鉄よりなる群から選ばれた少なくとも

も 1 種の元素の酸化物を触媒 1 リットル当 0. 1 ~ 1 5 0 g 含有してなる前記方法である。本発明はまた、該三元触媒が (a) パラジウム、(b) 白金およびロジウム、(c) パラジウムおよびロジウムおよび (d) 白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた貴金属を触媒 1 リットル当り金属換算で 0. 1 ~ 1 0 g とセリアを触媒 1 リットル当り CeO_2 換算で 1 0 ~ 1 5 0 とを含有する触媒成分と、耐火性無機酸化物を触媒 1 リットル当り 1 0 ~ 3 0 0 g を含有してなる前記方法である。本発明はさらに、該三元触媒がさらにジルコニアおよびセリウム以外の希土類元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のものを触媒 1 リットル当り酸化物換算で 0. 1 ~ 5 0 g 含有してなる前記方法である。本発明はまた、排ガスの上流側三元触媒または酸化触媒を、つぎに前記窒素酸化物除去用触媒を、さらに下流側に三元触媒または酸化触媒を設置してなることを特徴とする排気ガス中の窒素酸化物の除去方法である。

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明に係る窒素酸化物除去方法の実験装置を表わす概略図である。

発明を実施するための最良の形態

まず、本発明の原理を説明する。本発明においては、まず酸化雰囲気下で、 NO_x を含有する排気ガスを酸化活性

を示す成分と接触させることにより、 NO_x は、一般に排気中の NO_x 成分の内高い割合で存在する NO 、 N_2O などを NO_2 に酸化または活性化する。こうして酸化または活性化された NO_2 は、ついで NO_2 吸着能を有する成分に吸着される。この蓄積した NO_x に対し、瞬間的に還元物質を排気に導入することにより、吸着された NO_x を還元または分解し、 NO_x 除去を完了するものである。この NO_x を還元または分解する機能を有するものが本発明に係る触媒である。

本発明に係る還元物質としては、炭化水素類、アルコール類、尿素等の有機物、アンモニア等の無機物等が挙げられ、このうち好ましいものとしては、例えば、炭化水素類としては、飽和、不飽和、直鎖、枝分れ状のいずれの炭化水素であってもよく、また常温でガス体、液体のいずれであってもよく、常温でガス体のものであれば炭素鎖は $\text{C}1 \sim \text{C}4$ の炭化水素、常温で液状のものであれば炭素鎖は $\text{C}5 \sim \text{C}20$ の炭化水素、また場合によってはガソリン、灯油または軽油等の炭化水素の混合物を用いることもできる。アルコール類としては飽和、不飽和、直鎖、枝分れ状のいずれのアルコールであってもよく、炭素鎖は $\text{C}1 \sim \text{C}6$ であり、一価アルコール以外に、二価または三価のアルコールであってもよい。また無機物としては、アンモニア以外には、水素、一酸化炭素等の使用ができる。

この還元物質の導入量は、触媒に吸着した窒素酸化物

(NO換算) 1モルに対し、還元物質をモル比で、1～10倍量、特に1～5倍量含有することが好ましい。なお、この量については、還元物質が無機物である場合は、その分子1モルを基準とし、有機物である場合は、炭素1原子を基準として換算する。

この還元物質は、通常、ガス状で触媒上に導入することが好ましい。しかし、液体であってもノズル等により、霧状で直接触媒上に導入することもできる。

還元物質の導入量が1倍未満である場合は、十分な発明の効果が得られず、一方、10倍を超える場合は、発明の効果自体はあるが、未反応の還元物質の処理が問題となる。なお、この処理については、触媒自体の還元剤の処理活性にも関係するため、使用する触媒により、還元剤の導入限界には、若干の変動がある。

なお、還元物質が無機物である場合は、上記値は還元物質のモル比を基準とし示すに対し、有機物である場合は、有機物の炭素の数を基準として上記値を示す。また、尿素の場合は、アンモニアで2モルとして上記値を適用する。

この吸着窒素酸化物の吸着量の測定は、例えば、以下のような予備実験を行なうことにより規定することができる。詳しくは、この吸着量は、本発明に係る方法を実施する条件下、直接内燃機関において、または内燃機関からの排ガスの温度、組成、流量等を模倣した机上の装置において、測定することができる。以下に手順を示す。

まず、触媒充填層の前方と後方に窒素酸化物の分析計を設置した排気管の触媒充填層に本発明に係る触媒を所定量充填する。次いで触媒の使用条件下の排ガス温度および流量に設定した酸素と窒素の混合ガスを流通し、十分安定させた後、触媒の使用条件下での窒素酸化物濃度を含有するガスに、切り替えて触媒充填層に導入する。触媒充填層の後方に設置した窒素酸化物の分析計により窒素酸化物濃度の変化が生じなくなるまで連続的に測定し、触媒充填層の前方、後方の窒素酸化物濃度の差を積算し、この量をもって触媒の窒素酸化物吸着量と規定する。

触媒によっては、窒素酸化物の吸着量の測定時において窒素酸化物を分解するものがあり、このような触媒についての吸着量測定は、触媒充填層の前方の窒素酸化物の濃度を基準とすることはできないため、上記触媒充填層の前方の濃度の値に代えて、上記吸着量の測定時において触媒充填層の後方の窒素酸化物の濃度が定常値を示す値を用い、前記同様に吸着量を算出する。

間欠的に還元剤を導入する場合、その導入量は、排ガスの流量、流速、窒素酸化物濃度および触媒の窒素酸化物の吸着量により適宜選択されるものであるが、好ましくは触媒の窒素酸化物吸着量が飽和状態に達成する前に還元剤を導入することである。この飽和状態に達成する前に導入する方法としては、上記排ガスの流量、流速および窒素酸化物濃度より単位時間当りの排ガスの窒素酸化物量を予め求

め、触媒の窒素酸化物吸着量が飽和に達成しない程度の時間を予測し還元剤を導入するものである。

この飽和状態に達成する前の好ましい条件としては、飽和吸着量の５％～９０％であり、好ましくは１５％～８０％である。さらに、好ましくは１５％から４８％である。５％未満である場合は、還元剤の導入を頻繁にする必要があり、装置の条件上、好ましくはなく、また９０％を越える場合は、飽和吸着量に近づくため、窒素酸化物が吸着され難くなり、触媒を通過する窒素酸化物が増加するので、本発明の効果が少なくなるものである。

また、還元剤によっては、空気中の酸素により酸化され、導入量に見合う効果が得られないこともあるので、この場合は、予め還元剤の酸化され易さを使用条件下で、不活性担体等を使用して測定し、その分を過剰に導入することが好ましい。

この導入に際し、前記の測定より随時、対応する還元物質を導入することもできるが、簡便な方法としては、上記の方法を適宜繰返し、これらの値を平均化し、これに対応する還元物質の所定量を導入することもできる。

本発明に係る還元剤の好ましい導入間隔としては、７秒～６０分間隔、さらに好ましくは、１０秒～２０分間隔で、導入するものである。すなわち、１０秒未満である場合は、頻繁に導入しすぎることになり、効率、経済性が悪いものであり、一方、６０分を超える場合は、本発明の触媒のN

O_x の吸着能を越える場合があり、 NO_x 浄化には好ましくないものである。

その導入時間は 0.1 ~ 20 秒間、好ましくは 1 ~ 10 秒間で導入するものであり、0.1 秒未満である場合は、吸着した NO_x を充分除去できない場合が生じるおそれがあり、20 秒を超える場合は、還元物質が有効に働かない場合も生じるため好ましくないものである。

なお、上記、還元物質の導入間隔、導入時間は、使用する触媒により、好ましい条件が若干変動があるので、上記範囲内で適宜変更使用することができる。

本発明の方法では、従来の方法に比べ、酸化または活性化されて吸着した NO_x は触媒上で活性化された状態で濃縮されており、連続的に還元剤を導入する場合と異なり、高い選択率で NO_x を還元することができるため、導入する還元剤の総量も少量で済む。還元剤の連続的な導入は NO_x の酸化または吸着を阻害し、かえって NO_x 浄化効率を低下させる場合がある。また内燃機関の吸気系において、空気吸入量を減らすこと、または燃料を過剰に供給することを、瞬間的に行なうことにより、排気が瞬間的に還元雰囲気となり、蓄積した NO_x を除去できる。以上のサイクルを繰り返すことにより、連続的に排気中の NO_x を除去することが可能となる。

さらに好ましくは、排ガス中の空気過剰の状態で NO_x を触媒に吸着させ、吸着 NO_x の浄化時において、還元剤

と蓄積された窒素酸化物との反応が、還元剤の酸化反応よりも生じやすくなる程度に、還元剤を導入する間の酸素濃度を低下させることができる条件で還元物質を導入することである。これにより、さらに効率的に蓄積された窒素酸化物の除去を行なうことができる。

本発明の方法が適応される排ガスは、特に限定されるものではないが、効果のある排ガスとしては、1～5000 ppmの NO_x を含有する酸素過剰雰囲気中の排気ガスであり、さらに効果的であるのは、100～3000 ppmの NO_x を含有する酸素過剰雰囲気中の排気ガスである。酸化雰囲気中でなければ従来の方法が適用でき、また1 ppm未満である場合は、吸着平衡論的に吸着側に不利であり、5000 ppmを超える場合は、頻繁に還元物質を導入しなければならないものである。また、本発明は、浄化時において、全ての時間で、酸化雰囲気である必要はなく、酸化雰囲気、還元雰囲気を繰り返す場合においても使用できる。

本発明においては、原理上被処理ガスの NO_x 濃度に依存せずに NO_x 除去を行なえるが、被処理ガス中の窒素酸化物濃度が高い場合、還元剤の導入または排気を還元雰囲気にする間隔を短くする必要があるが生じる。本発明における被処理ガスの触媒層に対する空間速度（S.V.）は、1000～30万/hr、特に、10,000～20万/hrの範囲であることが望ましい。すなわち、30万/hrを

越える場合は十分な反応性が得られ難く、また、1000未満では触媒容積が大きくなる上に、ガス流路における拡散の影響が大きくなり、間欠的に還元物質を導入する、または排気を還元雰囲気にする効果が得られない。

本発明で使用される触媒は、(A) (a) 白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属または該貴金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で0.1～30gおよび(b) リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種のアルカリないしアルカリ土類金属または該金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で1～80gよりなる触媒活性成分と、(B) 耐火性無機酸化物とからなるもので、さらに必要に応じて触媒活性成分としてマンガン、銅、コバルト、モリブデン、タングステンおよびバナジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の重金属または該重金属の化合物を触媒1リットル当り0.1～50g含有してなるものである。

上記成分のうち、酸化雰囲気下で NO_x を酸化する成分としては、白金、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等の貴金属、特に白金および／またはパラジウムが有効である。これらの貴金属は、酸化雰囲気下では NO_x を酸化する作用がある一方、還元物質の存在または還元雰囲気下におい

ては NO_x を還元・分解する作用を示す。このため、これらの貴金属を使用することにより酸化雰囲気下における NO_x の酸化または活性化と、間欠的な還元物質の導入または還元雰囲気下における吸着した NO_x 、特に NO_2 の浄化が効率よく行なえる。これらの貴金属の使用量は触媒１リットル当り金属換算で０．１～３０ｇ、好ましくは０．５～５ｇである。すなわち、０．１ｇ未満では、 NO_x の酸化反応が進行しにくくなり、 NO_x の吸着量が少なくなる。また、吸着した NO_x を十分に還元除去できなくなる。一方、３０ｇを超えると、使用量に見合った性能が得られず、コストが高くなり、経済性の面から好ましいものではない。

酸化・活性化された NO_x 、特に NO_2 を吸着する成分としては、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム等のアルカリ金属またはその化合物および／またはマグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム等のアルカリ土類金属またはその化合物、特にアルカリ金属の化合物が有効である。使用量は触媒１リットル当り金属換算で１～８０ｇ、好ましくは５～５０ｇである。すなわち、１ｇ未満では十分な NO_x 吸着能力を得られないため、 NO_x の処理能力が低下する。一方、８０ｇを超えると、かなり塩基性が強くなり、 NO_x を強固に吸着することと、貴金属による NO_x 酸化反応および NO_x 還元反応を抑制することにより NO_x 処理能力を低下させる。しか

して、アルカリ金属としては、カリウム、ナトリウムが特に好ましい。なお、本記載のうち、特にことわらない場合は、上記アルカリ金属等の量は金属換算で示す。

さらに、上記の成分に加えて添加される触媒活性成分としては、マンガン、銅、コバルト、モリブデン、タングステン、バナジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属またはその化合物を加えることによって、より効率よく NO_x 浄化が行なわれる。これらの成分は、酸化雰囲気での NO_x の酸化・吸着を促進する働きおよび／または還元剤の存在または酸化雰囲気下での吸着した NO_x の還元・分解を促進する働きがあると考えられる。

これらの成分は、触媒1リットル当たり0.1～50g、好ましくは1～20gである。すなわち、0.1g未満では、窒素酸化物の吸着量の促進および NO_x の還元反応を十分に行なうことができない。一方、50gを越えると、使用量に見合う NO_x 吸着能の向上および NO_x 還元能の向上が得られない。

耐火性無機酸化物としては、通常触媒担体として使用されるもの、例えば α -アルミナもしくは γ -、 δ -、 η -、 θ -などの活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、セリア、ランタナもしくはシリカまたはこれらの混合物や複合酸化物を使用できる。これらの耐火性無機酸化物は、触媒1リットル当たり50～400g、好ましくは100～300gである。なお、特に、ことわらない場合は、これらの酸化

物の重量は、安定な酸化物を基準として換算する。該耐火性無機酸化物は、通常粉末状であり、また、その Brunauer-Emmett-Teller (以下、「BET」という) 表面積は、 $10 \sim 400 \text{ m}^2 / \text{g}$ 、好ましくは $50 \sim 300 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。

NO_x の吸着と酸化を連続して効率よく行なうため、酸化成分、吸着成分および補助成分は、耐火性無機酸化物上で局在せず均一に混合した状態で担持されるのが望ましい。

本発明において、以上の触媒活性成分および耐火性無機酸化物からなる混合物は、実際の排気処理において、粉体のままあるいはペレット状やハニカム状などに成形して、あるいは上記触媒活性成分等を三次元構造体に被覆して使用する。このうち、三次元構造体に被覆する方法が望ましい。三次元構造体としては、ペレット状、ハニカム担体等があるが、一体成形のハニカム構造体が好ましく、例えばモノリスハニカム担体、メタルハニカム担体、プラグハニカム担体などを挙げることができる。

モノリス担体としては、通常、セラミックハニカム担体と称されるものであればよく、特にコーージェライト、ムライト、 α -アルミナ、ジルコニア、チタニア、リン酸チタン、アルミニウムチタネート、ベタライト、スポジュメン、アルミノシリケート、マグネシウムシリケート等を材料とするハニカム担体が好ましく、なかでもコーージェライト質のものが特に好ましい。そのほか、ステンレス綱、Fe-

Cr-A1合金等のごとき酸化抵抗性の耐熱金属を用いて一体構造体としたものも使用される。

これらモノリス担体は、押出成形法やシート状素子を巻き固める方法等で製造される。そのガス通過口（セル形状）の形は六角形、四角形、三角形またはコルゲーション形のいずれであってもよい。セル密度（セル数／単位断面積）は100～600セル／平方インチあれば十分に使用可能であり、好ましくは200～500セル／平方インチである。

これらのハニカム構造体に対して触媒活性成分と耐火性無機酸化物の混合物の担持量は触媒1リットルに対して、50～500g、望ましくは100～300gである。すなわち、50g未満では、担持量が低くすぎて十分な活性が得られず、500gを超えると、排気の圧力損失などの不都合を生じる。

なお、触媒1リットル当りの触媒活性成分の使用量とは、触媒活性成分自体を成型した場合は、その成型体自体の体積を基準とし、また、三次元構造体に触媒活性成分を担持した場合は、三次元構造体を基準として表示する。

触媒の調製法としては、以下に示す方法を使用できるが、本発明の趣旨に反しない限り、以下に示す以外の方法を使用することもできる。すなわち、(a)耐火性無機酸化物に触媒活性成分の混合溶液を含浸し、乾燥し、必要により焼成し、得られた粉体に水等を加え湿式粉碎してスラリー

状とし、ハニカム構造体に塗布して乾燥し、必要により焼成して完成触媒を得る方法、(b)耐火性無機酸化物に水等を加え湿式粉碎してスラリー状とし、ハニカム構造体に塗布して乾燥し、必要により焼成した後、触媒活性成分の混合溶液に含浸し、乾燥し、必要により焼成して完成触媒を得る方法、(c)耐火性無機酸化物に一部の触媒活性成分(例えば NO_x 酸化成分)の混合溶液を含浸し、乾燥し、必要により焼成し、得られた粉体に水等を加え湿式粉碎してスラリー状とし、ハニカム構造体に塗布して乾燥し、必要により焼成した後、残りの触媒活性成分(例えば NO_x 吸着成分)の混合溶液に含浸し、乾燥し、必要により焼成して完成触媒を得る方法、が挙げられる。触媒活性成分の原料としては、硝酸塩、塩化物、硫酸塩、炭酸塩、酢酸塩等が挙げられる。

排ガス中の炭化水素類、一酸化炭素等の濃度が高い場合には、上記触媒に、酸化用触媒または三元触媒と併用することができ、併用する場合、排気口に対し、前段に上記の触媒を設置し、後段に酸化用触媒または三元触媒を設置することもできる。特に、排ガス中の炭化水素類、一酸化炭素等の濃度が高いときには、酸化触媒をストイキオメトリーでの NO_x 浄化を向上させるには、三元触媒を使用するものである。

排ガスが温度が低い場合には、自動車が始動するときのように排ガスの浄化率が低くなる。特にCOおよびHCの

浄化率が著しくなるため好ましくない。この場合予め排ガスの温度を上昇させることにより、H C等の浄化率を向上させることができる。ウォームアップ用の触媒として、三元触媒または酸化用触媒も設置し、排ガスを浄化することができる。

この場合、排ガスの上流側より、三元触媒または酸化用触媒を、次に（請求項1の触媒）を設置し、さらに下流側に三次元触媒または酸化用触媒を設置してなる窒素酸化物の除去方法を採用することができる。

酸化用触媒としては、通常炭化水素、一酸化炭素を酸化しうる触媒であれば、特に限定されるものではなく、例えば、酸化触媒に用いる触媒成分としては、白金および／またはパラジウムである貴金属とアルミナ、チタニア、シリカ等の耐火性無機酸化物である。さらに、酸化ランタン

(La_2O_3)等の稀土類酸化物や鉄、コバルト、ニッケル等の金属を1種または2種以上添加する場合がある。担持量は、触媒1リットル当り貴金属が0.1～5g／リットルが好ましく、耐火性無機酸化物が10～300g／リットルが好ましく、また希土類元素の酸化物を添加する場合は、0を超えて150g／リットル以下が好ましい。貴金属が0.1g／リットル未満である場合は浄化能力が低く、5g／リットルを超えて添加しても添加に見合った効果が少ないものである。耐火性無機酸化物が10g／リットル未満である場合は貴金属等の分散性が低くなり好まし

くなく、300 g／リットルを超える場合は、ハニカム等の担体に耐火性無機酸化物を担持した場合のハニカムの目詰まりを生じるため、好ましくはないものである。希土類元素の酸化物を添加するのは、耐火性無機酸化物の熱安定性の向上のためであるが、150 g／リットルを超えて添加する場合は触媒成分の担持強度を低下させることになるため好ましくはない。本発明では排気ガスの上流側に白金およびパラジウムから選ばれた少なくとも1種の金属とカリウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれた少なくとも1種の金属と耐火性無機酸化物を含有する触媒を配置し、次いで酸化触媒を配置したときは酸化触媒を配置しない場合に比べてさらにCOやHC等を低減することができる。

通常、三元触媒に用いる触媒成分としては、(a) パラジウム、(b) 白金およびロジウム、(c) パラジウムおよびロジウム、(d) 白金、パラジウムおよびロジウムである貴金属とアルミナ、チタニア、シリカ等の耐火性無機酸化物と、セリアとが必須である。さらにジルコニア、セリウム以外の希土類元素の酸化物、例えば、酸化ランタン(La_2O_3)等の希土類元素の酸化物を添加することもできる。また該三元触媒は、通常ハニカム等の通常触媒担体として用いられるものに触媒成分を担持し調製される。触媒1リットル当りの担持量は、貴金属を0.1～5 g／リットルが好ましく、アルミナ、チタニア、シリカ等の耐

火性無機酸化物を10～300g／リットルが好ましく、セリア（ Ce_2O_3 ）を10～150g／リットルが好ましく、セリウム以外の希土類元素の酸化物を0を超え50g／リットル以下であることが好ましい。貴金属を0.1g／リットル未満である場合は、浄化能力が低く、5g／リットルを超えて添加しても添加に見合った効果が少ないものである。耐火性無機酸化物が10g／リットル未満である場合は貴金属等の分散性が低くなり好ましくなく、300g／リットルを超える場合は、ハニカム等の担体に耐火性無機酸化物を担持した場合のハニカムの目詰まりを生じるため、好ましくはないものである。セリアが10g／リットル未満である場合はセリアの酸素貯蔵排出効果が触媒全体に十分に発揮できず、150g／リットルを超える場合は触媒成分の担持強度を低下させるため好ましくはない。また、セリウム以外の希土類元素の酸化物を添加するのは、耐火性無機酸化物の熱安定性の向上のためであるが、50g／リットルを超えて添加する場合は、該三元触媒にセリアがある程度担持されているため、触媒成分の担持強度を低下させることになるため好ましくはない。三元触媒はストイキオメトリ条件で NO_x を除去するが、リーン条件では NO_x を除去することはできない。しかしながら、本発明では排気ガスの上流側に白金およびパラジウムから選ばれた少なくとも1種の金属とカリウム、ナトリウム、ルビジウムおよびセシウムから選ばれた少なくとも1種の

金属と耐火性無機酸化物を含有する触媒を配置し、次いで三元触媒を配置したときは三元触媒を配置しない場合に比べてストイキオ条件においてさらに NO_x を低減することができる。

このような三元触媒としては、例えばつぎのようなものがある。

(a) 触媒 1 リットル当り、パラジウム 0.5～30 g、アルカリ土類金属酸化物 0.1～50 g、セリウム酸化物 10～150 g およびジルコニウム酸化物 0.1～50 g よりなる触媒活性成分および活性アルミナ 10～300 g よりなる混合物を、モノリス構造担体に担持してなる三元触媒（特願平 4-82311 号）。

(b) 触媒 1 リットル当り、パラジウム 0.5～30 g、アルカリ土類金属酸化物 0.1～50 g、ランタン酸化物 0.1～50 g、セリウム酸化物 10～150 g およびジルコニウム酸化物 0.1～50 g よりなる触媒活性成分および活性アルミナ 10～300 g よりなる混合物を、モノリス構造担体に担持してなる三元触媒（特願平 4-149400 号）。

(c) 触媒 1 リットル当り、パラジウム 0.5～30 g、アルカリ土類金属酸化物 0.1～50 g、セリウム酸化物 10～150 g、ジルコニウム酸化物 0.1～50 g およびチタン酸化物 1～150 g よりなる触媒活性成分および活性アルミナ 10～300 g よりなる混合物を、モノリス

構造担体に担持してなる三元触媒（特願平４－１６６３８３号）。

（ｄ） 触媒１リットル当り、パラジウム０．５～３０ｇ、アルカリ土類金属酸化物０．１～５０ｇ、セリウム酸化物１０～１５０ｇ、ジルコニウム酸化物０．１～５０ｇおよびケイ素酸化物０．１～５０ｇよりなる触媒活性成分および活性アルミナ１０～３００ｇよりなる混合物を、モノリス構造担体に担持してなる三元触媒（特願平４－１６６４６０号）。

（ｅ） 触媒１リットル当り、パラジウム０．５～３０ｇ、アルカリ土類金属酸化物０．１～５０ｇ、セリウム酸化物１０～１５０ｇ、ジルコニウム酸化物０．１～５０ｇ、チタン酸化物１～１５０ｇおよびケイ素酸化物０．０５～５０ｇよりなる触媒活性成分および活性アルミナ１０～３００ｇよりなる混合物を、モノリス構造担体に担持してなる三元触媒（特願平４－１６７１３６号）。

（ｆ） 触媒１リットル当り、鉄、コバルトおよびニッケルよりなる群から選ばれた少なくとも１種の金属の酸化物０．１～２０ｇ、パラジウム０．５～３０ｇ、アルカリ土類金属酸化物０．１～５０ｇ、セリウム酸化物１０～１５０ｇおよびジルコニウム酸化物０．１～５０ｇよりなる触媒活性成分および活性アルミナ１０～３００ｇよりなる混合物を、モノリス構造担体に担持してなる三元触媒（特願平４－１６７３６３号）。

(g) 触媒 1 リットル当り、プラチナとパラジウムの合計で 0.1 ~ 5 g、ロジウム 0.01 ~ 1 g、およびセリウム酸化物 10 ~ 150 g よりなる触媒活性成分および活性アルミナ 20 ~ 200 g よりなる混合物をモノリス構造担体に担持してなる三元触媒（特開昭 62-91244 号）。

(h) 触媒 1 リットル当り貴金属 0.1 ~ 10 g、セリウム酸化物 1 ~ 150 g および耐火性無機酸化物 50 ~ 200 g をモノリス構造担体に担持してなる三元触媒（特開平 1-27643 号）。

以下、実例を挙げて本発明をさらに具体的に説明するが、本発明の趣旨に反しない限り本実施例のみに限定されるものではない。

参考例 1

BET 表面積 $100 \text{ m}^2 / \text{g}$ を有する活性アルミナ 200 g に白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を加え、混合し、 120°C で 2 時間乾燥、 500°C で 2 時間焼成した。この得られた粉体をボールミルにより湿式粉碎して、水性スラリーを得、これに市販のコージェライト質ハニカム担体（日本硝子製、横断面が 1 インチ平方当たり 400 個のガス流通セルを有し、直径 33 mm、長さ 76 mm、体積 65 ml）を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで 120°C で 2 時間乾燥し、 500°C で 2 時間焼成し、白金担持アルミナ粉体を被覆し

たハニカム担体を得た。さらに、得られたハニカム担体を、4. 3モル／リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液に浸漬した後、過剰の溶液を圧縮空気により吹き払い、これを120℃で乾燥し、500℃で焼成して、完成触媒（1）を得た。この触媒は担体に対して白金3g／リットル（ハニカム担体1リットル当りの担持量gを示す）、ナトリウム10g／リットル（金属換算重量）および活性アルミナ200g／リットル担持されていた。

参考例2

参考例1において白金3gを含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりにパラジウム3gを含む硝酸パラジウム水溶液を用いる以外は参考例1と同様の操作を行ない、完成触媒（2）を得た。この触媒は担体に対してパラジウム3g／リットル、ナトリウム10g／リットルおよび活性アルミナ200g／リットル担持されていた。

参考例3

参考例1において白金3gを含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりにロジウム3gを含む硝酸ロジウム水溶液を用いる以外は参考例1と同様の操作を行ない、完成触媒（3）を得た。この触媒は担体に対してロジウム3g／リットル、ナトリウム10g／リットルおよび活性アルミナ200g／リットル担持されていた。

参考例4

参考例1において白金3gを含むジニトロジアンミン白

金水溶液を用いる代わりにルテニウム 3 g を含む塩化ルテニウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (4) を得た。この触媒は担体に対してルテニウム 3 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 5

参考例 1 において 4. 3 モル / リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液を用いる代わりに 14. 4 モル / リットルの濃度の硝酸リチウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (5) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、リチウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 6

参考例 1 において 4. 3 モル / リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液を用いる代わりに 2. 6 モル / リットルの濃度の硝酸カリウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (6) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、カリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 7

参考例 1 において 4. 3 モル / リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液を用いる代わりに 1. 2 モル / リットルの濃度の硝酸ルビジウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (7) を得た。この触媒は担

体に対して白金 3 g / リットル、ルビジウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 8

参考例 1 において 4.3 モル / リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液を用いる代わりに 0.8 モル / リットルの濃度の硝酸セシウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (8) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、セシウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 9

参考例 1 において 4.3 モル / リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液を用いる代わりに 11.1 モル / リットルの濃度の硝酸ベリリウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (9) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、ベリリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 10

参考例 1 において 4.3 モル / リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液を用いる代わりに 8.2 モル / リットルの濃度の硝酸マグネシウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (10) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、マグネシウム 20 g

／リットルおよび活性アルミナ 200 g／リットル担持されていた。

参考例 1 1

参考例 1 において 4.3 モル／リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液を用いる代わりに 5.0 モル／リットルの濃度の硝酸カルシウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒（11）を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g／リットル、カルシウム 20 g／リットルおよび活性アルミナ 200 g／リットル担持されていた。

参考例 1 2

参考例 1 において 4.3 モル／リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液を用いる代わりに 2.3 モル／リットルの濃度の硝酸ストロンチウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒（12）を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g／リットル、ストロンチウム 20 g／リットルおよび活性アルミナ 200 g／リットル担持されていた。

参考例 1 3

参考例 1 において 4.3 モル／リットルの濃度の硝酸ナトリウム水溶液を用いる代わりに 1.5 モル／リットルの濃度の酢酸バリウム水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒（13）を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g／リットル、バリウム 20 g／リット

ルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 1 4

参考例 1 において白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金と銅 2 g を含む硝酸銅の混合水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (1 4) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、銅 2 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 1 5

参考例 1 において白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金とコバルト 2 g を含む硝酸コバルトの混合水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (1 5) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、コバルト 2 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 1 6

参考例 1 において白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金とマンガン 2 g を含む硝酸マンガンの混合水溶液を用いる以外は参考例 1 と同様の操作を行ない、完成触媒 (1 6) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リッ

トル、マンガン 2 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 17

参考例 1 と同様の操作を行ない得られた触媒 (A) を、0.5 モル / リットルの濃度のモリブデン酸アンモニウム水溶液に浸漬した後、過剰の溶液を圧縮空気により吹き払い、これを 120℃ で乾燥し、500℃ で焼成して、完成触媒 (17) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットル、モリブデン 5 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 18

参考例 1 と同様の操作を行ない得られた触媒 (A) を、0.3 モル / リットルの濃度のタングステン酸アンモニウム水溶液に浸漬した後、過剰の溶液を圧縮空気により吹き払い、これを 120℃ で乾燥し、500℃ で焼成して、完成触媒 (18) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットル、タングステン 5 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 19

参考例 1 と同様の操作を行ない得られた触媒 (A) を、1.0 モル / リットルの濃度の蔞酸バナジル水溶液に浸漬

した後、過剰の溶液を圧縮空気により吹き払い、これを120℃で乾燥し、500℃で焼成して、完成触媒(19)を得た。この触媒は担体に対して白金3g/リットル、ナトリウム10g/リットル、バナジウム5g/リットルおよび活性アルミナ200g/リットル担持されていた。

参考例20

参考例1で用いた活性アルミナ100gに白金2gを含むジニトロジアンミン白金水溶液とロジウム0.4gを含む硝酸ロジウム水溶液との混合液を加え、混合し、120℃で2時間乾燥、500℃で2時間焼成した。この得られた粉体と酸化セリウム50gとをボールミルにより湿式粉碎して、水性スラリーを得、これに参考例1で用いたハニカム担体を浸漬した後、余剰のスラリーを圧縮空気により吹き飛ばした。次いで120℃で2時間乾燥し、完成触媒(20)を得た。この触媒は担体に対して白金2g/リットル、ロジウム0.4g/リットル、酸化セリウム50g/リットルおよび活性アルミナ100g/リットル担持されていた。

参考例21

ZSM-5型ゼオライトの調製方法は、文献(Rapid Crystallization Method, Proceedings 8th International Congress on Catalysis, Berlin, 1984, Vol. 3, P569)に基づいて

行なった。得られたゼオライトはX線回析により、ZSM-5型ゼオライトであることを確認した。このZSM-5型ゼオライト1.5kgに純水6リットルを加え、98℃で2時間攪拌した後、80℃で0.2モル／リットルの濃度の銅アンミン錯体水溶液をゆっくりと滴下した。滴下終了後、80℃で12時間攪拌を続けた。室温に冷却した後、このゼオライトを濾過し、十分洗浄した後、120℃で24時間乾燥した。この得られた粉体をボールミルにより湿式粉碎して水性スラリーを得た。以下、参考例1と同様に行ない、完成触媒(21)を得た。この触媒は、担体に対してZSM-5型ゼオライト120g／リットルおよび銅6.9g／リットルが担持されていた。

参考例22

参考例6において白金3gを含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金0.05gを用いる以外は参考例6と同様の操作を行ない、完成触媒(22)を得た。この触媒は担体に対して白金0.05g／リットル、カリウム10g／リットルおよび活性アルミナ200g／リットル担持されていた。

参考例23

参考例6において白金3gを含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金0.2gを用いる以外は参考例6と同様の操作を行ない、完成触媒(23)を得た。この触媒は担体に対して白金0.2g／リットル、カリウ

ム 10 g / リットル および 活性アルミナ 200 g / リットル 担持されていた。

参考例 24

参考例 6 において白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金 25 g を用いる以外は参考例 6 と同様の操作を行ない、完成触媒 (24) を得た。この触媒は担体に対して白金 25 g / リットル、カリウム 10 g / リットル および 活性アルミナ 200 g / リットル 担持されていた。

参考例 25

参考例 6 において白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金 40 g を用いる以外は参考例 6 と同様の操作を行ない、完成触媒 (25) を得た。この触媒は担体に対して白金 40 g / リットル、カリウム 10 g / リットル および 活性アルミナ 200 g / リットル 担持されていた。

参考例 26

参考例 6 において白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液とパラジウム 2 g を含む硝酸パラジウム水溶液との混合液を用いる以外は参考例 6 と同様の操作を行ない、完成触媒 (26) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、パラジウム 2 g / リットル、カリウム 10 g / リットル および 活性アルミナ 200 g / リットル

ル担持されていた。

参考例 27

参考例 6 において白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液とロジウム 0.3 g を含む硝酸ロジウム水溶液との混合液を用いる以外は参考例 6 と同様の操作を行ない、完成触媒 (27) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、ロジウム 0.3 g / リットル、カリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 28

参考例 6 において白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりに白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液とルテニウム 0.3 g を含む硝酸ルテニウム水溶液との混合液を用いる以外は参考例 6 と同様の操作を行ない、完成触媒 (28) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、ルテニウム 0.3 g / リットル、カリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 29

参考例 6 において白金 3 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を用いる代わりにパラジウム 5 g を含む硝酸パラジウム水溶液とロジウム 0.3 g を含む硝酸ロジウム水溶液との混合液を用いる以外は参考例 6 と同様の操作を行な

い、完成触媒（２９）を得た。この触媒は担体に対してパラジウム５ｇ／リットル、ロジウム０．３ｇ／リットル、カリウム１０ｇ／リットルおよび活性アルミナ２００ｇ／リットル担持されていた。

参考例３０

参考例６において２．６モル／リットルの濃度の硝酸カリウム水溶液を用いる代わりに０．１３モル／リットルの濃度の硝酸カリウム水溶液を用いる以外は参考例６と同様の操作を行ない、完成触媒（３０）を得た。この触媒は担体に対して白金３ｇ／リットル、カリウム０．５ｇ／リットルおよび活性アルミナ２００ｇ／リットル担持されていた。

参考例３１

参考例６において２．６モル／リットルの濃度の硝酸カリウム水溶液を用いる代わりに０．５２モル／リットルの濃度の硝酸カリウム水溶液を用いる以外は参考例６と同様の操作を行ない、完成触媒（３１）を得た。この触媒は担体に対して白金３ｇ／リットル、カリウム２ｇ／リットルおよび活性アルミナ２００ｇ／リットル担持されていた。

参考例３２

参考例６において２．６モル／リットルの濃度の酢酸カリウム水溶液を用いる代わりに１８．２モル／リットルの濃度の硝酸カリウム水溶液を用いる以外は参考例６と同様の操作を行ない、完成触媒（３２）を得た。この触媒は担

体に対して白金 3 g / リットル、カリウム 70 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 3 3

参考例 6 において 2.6 モル / リットルの濃度の酢酸カリウム水溶液を用いる代わりに 23.4 モル / リットルの濃度の硝酸カリウム水溶液を用いる以外は参考例 6 と同様の操作を行ない、完成触媒 (33) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、カリウム 90 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 3 4

参考例 15 においてコバルト 2 g を含む硝酸コバルト水溶液を用いる代わりにコバルト 0.05 g を含む硝酸コバルトの混合水溶液を用いる以外は参考例 15 と同様の操作を行ない、完成触媒 (34) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、コバルト 0.05 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 3 5

参考例 15 においてコバルト 2 g を含む硝酸コバルト水溶液を用いる代わりにコバルト 0.2 g を含む硝酸コバルトの混合水溶液を用いる以外は参考例 15 と同様の操作を行ない、完成触媒 (35) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、コバルト 0.2 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g /

リットル担持されていた。

参考例 36

参考例 15 においてコバルト 2 g を含む硝酸コバルト水溶液を用いる代わりにコバルト 25 g を含む硝酸コバルトの混合水溶液を用いる以外は参考例 15 と同様の操作を行ない、完成触媒 (36) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、コバルト 25 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 37

参考例 15 においてコバルト 2 g を含む硝酸コバルト水溶液を用いる代わりにコバルト 40 g を含む硝酸コバルトの混合水溶液を用いる以外は参考例 15 と同様の操作を行ない、完成触媒 (37) を得た。この触媒は担体に対して白金 3 g / リットル、コバルト 40 g / リットル、ナトリウム 10 g / リットルおよび活性アルミナ 200 g / リットル担持されていた。

参考例 38

参考例 1 で用いた活性アルミナ 100 g に白金 1 g を含むジニトロジアンミン白金水溶液を加え、混合し、120℃で2時間乾燥、500℃で2時間焼成した。この得られた粉体と酸化ランタン 2 g と、酸化鉄 2 g とをボールミルにより湿式粉碎して、水性スラリーを得た。以下、参考例 20 と同様の操作を行ない、完成触媒 (38) を得た。こ

の触媒は担体に対して白金 1 g / リットル、酸化ランタン 2 g / リットル、酸化鉄 2 g / リットルおよび活性アルミナ 100 g / リットル担持されていた。

実施例 1

参考例 1 ~ 37 において得られた触媒について以下に示す、本発明に係る実験（以下、「本実験」という）および比較実験を行なった。

上記触媒を直径 34.5 mm、長さ 300 mm のステンレス管に充填し、下記組成の反応ガスを空間速度 2000 / hr の条件で導入した。

予備実験

以下の実験を行なう前に、上記参考例で得た触媒について、窒素酸化物の吸着量を測定する。測定装置としては、図 1 に示すように触媒充填層 4 の前後に、導管 3, 5 により化学発光分析による窒素酸化物分析装置 (NO と NO_2 とを NO_x 量として検知する) を設けた測定装置 (図示せず) を使用する。電気炉 11 により加熱されたこの装置内の触媒充填層 4 に、上記参考例で得た触媒を充填し、次いで調節弁 1 b を介して酸素 2.0 容量%、調節弁 7 a を介して水 10 容量%および残りが調節弁 1 d を介して窒素であるガスを、該装置に 400℃ で導入し、該ガス流量が安定した後、該ガス中において、一酸化窒素濃度が 500 ppm となるように、一酸化窒素 (NO) を導入し、触媒充填層 4 の前後の NO 濃度を連続的に測定し、 NO 濃度を積

算し、窒素酸化物の吸着量を求めた。その結果は表 1 に示した。

次いで、触媒入り口温度 400℃に保持し、各実験条件で、1 時間当りの平均の NO_x 浄化率を測定した。

本実験 1

反応ガスとして、調節弁 1 a, 1 b, 1 c, 1 d および 1 e を介して一酸化窒素 (NO) 500 ppm、酸素 2.0 容量%、一酸化炭素 2000 ppm および残りが窒素であるガスをガス混合器 2 に供給した。送液弁 7 a を介して水 10 容量%になるように送液ポンプ 8 および蒸発器 10 を作動させ、触媒充填層 4 に導入した。この反応ガスに、1 分に 1 回の割合で 10 秒間、反応ガス中にプロピレン (C_3H_6) を、その濃度が 3000 ppm (メタン換算) になるように調節弁 1 e を介してガス混合器 2 に導入し、空間速度 20,000 hr^{-1} かつ電気炉 11 によって触媒入口温度 400℃に保持させ、触媒充填層 4 に供給して本実験 1 を行ない、ガス出口 6 より浄化された排ガスを排出させた。その間、サンプリング弁 9 b を介して導管 5 よりガスを取り出して分析計へ導入して NO_x の浄化率を測定した。その結果を表 1 に示した。

本実験 2

本実験 1 において、還元剤を導入する間のみ酸素濃度を 0.4 容量%にし、それ以外の間は酸素濃度を 2.0 容量%に調節する以外は本実験 1 と同様にして実験を行なった。

その結果を表 1 に示した。

比較実験 1

本実験 1 において、間欠的にプロピレンを導入する代わりに、定常的に 1 0 0 0 p p m (メタン換算) のプロピレンを加えた以外は本実験 1 と同様にして実験を行ない、その結果を表 1 に示した。

比較実験 2

比較実験 1 において、プロピレンを使用しない以外は、本実験 1 と同様にして実験を行ない、その結果を表 1 に示した。

(以下、余白。)

表 1

触媒	飽和NO _x 吸着量 (ミリモル/ℓ)*1	NO _x の浄化率(%)			
		本実験1	本実験2	比較実験1	比較実験2
1	12	75	90	40	10
2	10	70	88	36	12
3	11	78	90	40	11
4	12	77	91	35	13
5	10	72	88	34	8
6	13	73	92	35	11
7	10	70	88	38	12
8	11	75	90	30	12
9	10	71	88	30	10
10	10	69	89	28	11
11	12	75	90	30	11
12	12	72	91	35	12
13	13	72	90	34	11
14	15	80	93	44	11
15	14	79	93	43	11
16	18	71	95	42	12
17	16	76	96	45	11
18	15	75	96	46	10
19	15	82	97	45	12
20	1	20	25	20	11

*1 触媒1ℓ当たりの一酸化窒素の吸着量(ミリモル)

表 1 (続き)

触媒	飽和NO _x 吸着量 (ミリモル/ℓ)*1	NO _x の浄化率(%)			
		本実験1	本実験2	比較実験 1	比較実験 2
21	5	41	45	40	31
22	6	40	63	18	8
23	11	70	86	24	8
24	11	68	88	40	18
25	7	54	72	44	20
26	18	85	98	42	12
27	16	82	94	40	13
28	12	72	88	36	14
29	11	76	90	36	12
30	5	42	64	30	10
31	10	72	86	30	12
32	28	70	84	20	12
33	10	40	60	16	11
34	12	72	88	38	8
35	14	78	92	42	11
36	15	78	92	42	11
37	14	64	80	30	6

*1 触媒1ℓ当たりの一酸化窒素の吸着量(ミリモル)

本実験 3

本実験 2 の条件において、参考例 1 で得られた触媒を使用し、プロピレンの導入間隔、導入時間および還元物質質量と NO_x 吸着量とのモル比、還元物質等を種々代えた以外は、本実験 2 と同様の条件で実験を行なった。その結果を表 2 ～ 5 に示した。

(以下、余白。)

表 2

還元物質導入間隔(秒)	20	60	60	60
触媒1ℓ当たりのNO _x 吸着量(ミリモル/ℓ)*1	2.2	6.1	6.1	6.1
吸着飽和度(%)*2	17	48	48	48
還元物質*3	Pr	Pr	Pr	Pr
反応ガス中の還元物質濃度(ppmC ₁)	3000	3000	1500	4500
還元物質導入時間(秒)	3	10	20	10
触媒1ℓ当たりの還元物質導入量(ミリモル/ℓ)*4	3.0	8.3	8.2	12.3
還元物質導入量/NO _x 吸着量(モル比)	1.4	1.3	1.3	2.0
NO _x 浄化率(%)	94	90	88	91

*1 触媒1ℓ当たり、還元物質導入1工程でのNO_x吸着量

*2 (窒素酸化物吸着量/触媒の飽和窒素酸化物吸着量)×100(%)

*3 還元物質 Pr:プロピレン(ガス)

*4 触媒1ℓ当たり、還元物質導入1工程での還元物質導入量

表 3

還元物質導入間隔(秒)	5	15	3000	4800	10	10	45	120
触媒1ℓ当たりのNO _x 吸着量(ミリモル/ℓ)*1	0.7	1.7	12	12	1.2	1.2	4.4	10.1
吸着飽和度(%)*2	6	13	100	100	10	10	37	81
還元物質*3	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr	Pr
反応ガス中の還元物質濃度(ppmC ₁)	3000	3000	3000	3000	9000	9000	1500	1500
還元物質導入時間(秒)	1	3	20	20	0.05	0.5	15	30
触媒1ℓ当たりの還元物質導入量(ミリモル/ℓ)*4	0.8	2.4	16.5	16.5	0.12	1.2	6.2	12.3
還元物質導入量/NO _x 吸着量(モル比)	1.1	1.3	1.3	1.3	0.1	1.0	1.4	1.2
NO _x 浄化率(%)	40	88	50	32	18	88	71	42

*1 触媒1ℓ当たり、還元物質導入1工程でのNO_x吸着量

*2 (窒素酸化物吸着量/触媒の飽和窒素酸化物吸着量)×100(%)

*3 還元物質 Pr:プロピレン(ガス)

*4 触媒1ℓ当たり、還元物質導入1工程での還元物質導入量

表 4

還元物質導入間隔(秒)	60	60	240	360
触媒1ℓ当たりのNO _x 吸着量(ミリモル/ℓ)*1	6.1	6.1	11.8	12
吸着飽和度(%) *2	48	48	95	100
還元物質 *3	Pr	Pr	Pr	Pr
反応ガス中の還元物質濃度(ppmC ₁)	3000	3000	9000	9000
還元物質導入時間(秒)	4	15	29	73
触媒1ℓ当たりの還元物質導入量(ミリモル/ℓ)*4	3.2	12.2	70.9	180
還元物質導入量/NO _x 吸着量(モル比)	0.5	2	6	15
NO _x 浄化率(%)	44	91	60	44

*1 触媒1ℓ当たり、還元物質導入1工程でのNO_x吸着量

*2 (窒素酸化物吸着量/触媒の飽和窒素酸化物吸着量)×100(%)

*3 還元物質 Pr:プロピレン(ガス)

*4 触媒1ℓ当たり、還元物質導入1工程での還元物質導入量

表 5

還元物質導入間隔(秒)	120	60	60	60
触媒1ℓ当たりのNO _x 吸着量(ミリモル/ℓ)*1	10.1	6.1	6.1	6.1
吸着飽和度(%)*2	81	48	48	48
還元物質*3	Pr	An	Et	Ur
反応ガス中の還元物質濃度(ppmC ₁)	3000	3000	-	-
還元物質導入時間(秒)	20	10	-	-
触媒1ℓ当たりの還元物質導入量(ミリモル/ℓ)*4	15.6	6.1	12.2	6.1
還元物質導入量/NO _x 吸着量(モル比)	1.5	1.0	2.0	1.0
NO _x 浄化率(%)	70	90	89	89

*1 触媒1ℓ当たり、還元物質導入1ℓ工程でのNO_x吸着量

*2 (窒素酸化物吸着量/触媒の飽和窒素酸化物吸着量)×100(%)

*3 還元物質 Pr:プロピレン(ガス)、An:アンモニア(ガス)、Et:エタノール(触媒1ℓ当たり

0.56g液体を噴霧導入)、Ur:尿素(触媒1ℓ当たり40重量%水溶液を0.46g噴霧導入)、

尿素は1モルが2モルの

アンモニアに換算

*4 触媒1ℓ当たり、還元物質導入1ℓ工程での還元物質導入量

実施例 2

参考例 6, 20 および 38 で得られた触媒について表 6 に示すような順序で排ガスの上流から下流に向って配置し、実施例 1 と同様な方法を行なったところ、表 6 の結果が得られた。

(以下、余白。)

表 6

上流側触媒	中流側触媒	下流側触媒	飽和NO _x 吸着量 (ミリモル/ℓ) *1	NO _x の浄化率(%)			
				本実験1	本実験2	比較実験1	比較実験2
6	-	20	14	86	99	44	13
20	-	6	13	85	98	42	12
6	-	6	26	75	94	37	11
20	-	20	1	22	26	22	12
6	-	38	19	86	99	44	13
38	-	6	18	85	98	42	13
20	6	20	16	88	99	44	14
38	6	38	22	88	99	44	14

*1 触媒1ℓ当たりの一酸化窒素の吸着量(ミリモル)

産業上の利用可能性

本発明は、白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも一種の貴金属または該貴金属の化合物を触媒、1リットル当り金属換算で0.1～30gおよびリチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または該金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で1～80gからなる触媒活性成分と耐火性無機酸化物とからなる触媒を、排ガスと酸化雰囲気下に接触させて該排ガス中の窒素酸化物を該触媒に吸着させ、次いで該排ガス中に還元物質を間欠的に導入して該触媒に吸着された窒素酸化物を還元して浄化することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の除去方法であるから、酸化雰囲気の被処理排気ガス中の NO_x を酸化・吸着することにより効率よく除去することができ、また間欠的な還元剤の導入あるいは排気を還元雰囲気にするることにより、該触媒に吸着された NO_x を効率よく除去できる。また、本発明方法は、なんら特殊な装置を必要とせず、還元剤を使用するにしても少量で、効率よく NO_x を処理し得るものである。

さらに、本願発明において使用される触媒系に酸化触媒および／または三元触媒を組合わせて使用すれば、炭化水

素類や一酸化炭素の浄化効率がさらに上昇するという利点がある。

請求の範囲

1. 白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属または該貴金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で0.1～30gおよびリチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または該金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で1～80gからなる触媒活性成分と耐火性無機酸化物を触媒1リットル当り50～400gとからなる触媒を、酸化雰囲気下の排ガスと接触させて該排ガス中の窒素酸化物を該触媒に吸着させ、次いで該排ガス中に還元物質を間欠的に導入して該触媒に吸着された窒素酸化物を還元して浄化することを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の除去方法。

2. さらに、マンガン、銅、コバルト、モリブデン、タングステンおよびバナジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の重金属または該重金属の化合物を、触媒1リットル当り0.1～50g含有してなる請求の範囲第1項に記載の方法。

3. 該触媒の窒素酸化物飽和吸着量が触媒1リットル当り6～30ミリモルである請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

4. 該触媒において、触媒に吸着された窒素酸化物（NOとして換算）1モルに対し、還元物質をモル比で1～10倍量含有するガスを10秒～60分間隔で0.1～20秒間導入してなる請求の範囲第1～3項のいずれか一つに記載の方法。

5. 該触媒の飽和窒素酸化物の全吸着量の50%に達する前に還元物質を導入してなる請求の範囲第1～4項のいずれか一つに記載の方法。

6. 該排ガスが内燃機関の排ガスである請求の範囲第1項または第2項に記載の方法。

7. 該内燃機関の吸気系において、空燃比を下げることにより排ガス中に還元物質を導入してなる請求の範囲第6項に記載の方法。

8. 該内燃機関の吸気系において、理論空燃比ないしリッチ空燃比にすることにより還元物質を該ガス中に導入してなる請求の範囲第6項に記載の方法。

9. 系外から還元物質を該排ガス中に導入してなる請求の範囲第6項に記載の方法。

10. 排ガスの流れに対し、上流側に白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属または該貴金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で0.1～30gおよびリチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウ

ムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または該金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で1～80gからなる触媒活性成分と耐火性無機酸化物を触媒1リットル当り50～400gとからなる触媒を設置し、かつ該排ガスの流れに対して下流側に酸化触媒または三元触媒を設置してなることを特徴とする排気ガス中の窒素酸化物の除去方法。

11. 排ガスの流れに対し、上流側に白金、パラジウム、ロジウムおよびルテニウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の貴金属または該貴金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で0.1～30g、リチウム、カリウム、ナトリウム、ルビジウム、セシウム、ベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウムおよびバリウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の金属または該金属の化合物を触媒1リットル当り金属換算で1～80gおよびマンガン、銅、コバルト、モリブデン、タングステンおよびバナジウムよりなる群から選ばれた少なくとも1種の重金属または該重金属の化合物を、触媒1リットル当り0.1～50gからなる触媒活性成分と耐火性無機酸化物を触媒1リットル当り50～400gとからなる触媒を設置し、かつ該排ガスの流れに対して下流側に酸化触媒または三元触媒を設置してなることを特徴とする排気ガス中の窒素酸化物の除去方法。

12. 該酸化触媒が白金および／またはパラジウムを

触媒 1 リットル当り 0.1 ~ 10 g と、耐火性酸化物を触媒 1 リットル当り 10 ~ 300 g 含有するものである請求の範囲第 10 項または第 11 項に記載の方法。

13. 該酸化触媒がさらに希土類元素、ニッケル、コバルトおよび鉄よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種の元素の酸化物を触媒 1 リットル当り 0.1 ~ 150 g 含有してなる請求の範囲第 12 項に記載の方法。

14. 該三元触媒が (a) パラジウム、(b) 白金およびロジウム、(c) パラジウムおよびロジウムまたは (d) 白金、パラジウムおよびロジウムよりなる群から選ばれた貴金属を触媒 1 リットル当り金属換算で 0.1 ~ 10 g とセリアを触媒 1 リットル当り CeO_2 換算で 10 ~ 150 とを含有する触媒成分と、耐火性無機酸化物を触媒 1 リットル当り 10 ~ 300 g を含有してなる請求の範囲第 10 項または第 11 項に記載の方法。

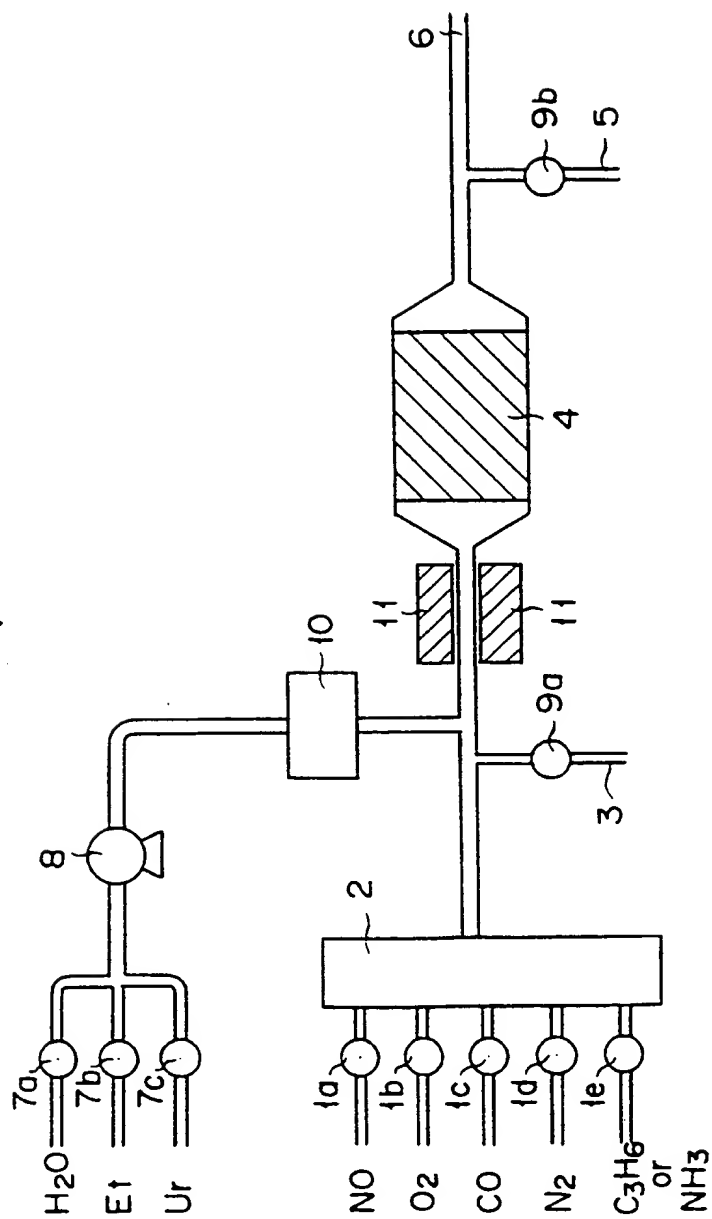
15. 該三元触媒がさらにジルコニアおよびセリウム以外の希土類元素よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種のものを触媒 1 リットル当り酸化物換算で 0.1 ~ 50 g 含有してなる請求の範囲第 14 項に記載の方法。

16. 排ガスの上流側三元触媒または酸化触媒を、つぎに請求の範囲第 10 項に記載の触媒を、さらに下流側に三元触媒または酸化触媒を設置してなることを特徴とする排気ガス中の窒素酸化物の除去方法。

17. 排ガスの上流側に三元触媒または酸化触媒を、

つぎに請求の範囲第 1 1 項に記載の触媒を、さらに下流側に三元触媒または酸化触媒を設置してなることを特徴とする排ガス中の窒素酸化物の除去方法。

FIG. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00718

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl⁵ B01D53/36, B01J23/58, B01J23/40, B01J23/64, B01J23/89

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl⁵ B01D53/36, B01J23/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1926 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP, A, 4-284824 (Toyota Motor Corp.), October 9, 1992 (09. 10. 92), Claim, (Family: none)	1, 6, 9 12-14
EY A	JP, A, 5-317720 (Mazda Motor Corp.), December 3, 1993 (03. 12. 93), Claim, line 1, left column, page 5 to line 3, left column, page 7, drawings, (Family: none)	1, 2, 6, 9 3-5
Y	JP, A, 1-254251 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), October 11, 1989 (11. 10. 89), Claim, lines 7 to 18, lower left column, page 3, table 1, upper right column, page 9, (Family: none)	10-13
A	JP, B2, 62-14337 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), April 1, 1987 (01. 04. 87), Claim & EP, B1, 125565	10-13
Y	JP, A, 3-196840 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), August 28, 1991 (28. 08. 91),	10, 11, 14, 15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 18, 1994 (18. 07. 94)

Date of mailing of the international search report

August 9, 1994 (09. 08. 94)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/00718

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	Claim, (Family: none)	
Y	JP, A, 63-190643 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), August 8, 1988 (08. 08. 88), Claim & EP, A2, 272136 & US, A, 4904633	10, 11, 14, 15
Y	JP, A, 63-190642 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), August 8, 1988 (08. 08. 88), Claim & EP, A2, 272136 & US, A, 4904633	10, 11, 14, 15
Y	JP, A, 63-178848 (Nippon Shokubai Co., Ltd.), July 22, 1988 (22. 07. 88), Claim & EP, A2, 272136 & US, A, 4904633	10, 11, 14, 15
Y	JP, A, 4-90826 (Director General, Agency of Industrial Science and Technology), March 24, 1992 (24. 03. 92), Claim & EP, A1, 459396	10, 11
Y	JP, A, 1-139145 (Toyota Motor Corp.), May 31, 1989 (31. 05. 89), claim, drawings, (Family: none)	10, 11
Y	JP, A, 63-283727 (Bayer Aktiengesellschaft), November 21, 1988 (21. 11. 88), Line 13, lower left column to line 16, lower right column, page 3, drawings & EP, A2, 286967 & DE, A1, 3713169	10, 11

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. B01D53/36, B01J23/58, B01J23/40, B01J23/64, B01J23/89		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. B01D53/36, B01J23/00		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1926-1994年 日本国公開実用新案公報 1971-1994年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP, A, 4-284824 (トヨタ自動車株式会社), 9.10月.1992 (09.10.92), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1, 6, 9 12-14
EY A	JP, A, 5-317720 (マツダ株式会社), 3.12月.1993 (03.12.93), 特許請求の範囲, 第5頁, 左欄, 第1行-第7頁, 左欄, 第3行, 図面 (ファミリーなし)	1, 2, 6, 9 3-5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
18.07.94		09.08.94
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 大 熊 幸 治 ⑤ 電話番号 03-3581-1101 内線 3422

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, A, 1-254251 (日本触媒化学工業株式会社), 11. 10月. 1989 (11. 10. 89), 特許請求の範囲, 第3頁, 左下欄, 第7-18行, 第9頁, 右上欄, 表-1 (ファミリーなし)	10-13
A	JP, B2, 62-14337 (日本触媒化学工業株式会社), 1. 4月. 1987 (01. 04. 87), 特許請求の範囲 & EP, B1, 125565	10-13
Y	JP, A, 3-196840 (日本触媒化学工業株式会社), 28. 8月. 1991 (28. 08. 91), 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	10, 11, 14, 15
Y	JP, A, 63-190643 (日本触媒化学工業株式会社), 8. 8月. 1988 (08. 08. 88), 特許請求の範囲 & EP, A2, 272136 & US, A, 4904633	10, 11, 14, 15
Y	JP, A, 63-190642 (日本触媒化学工業株式会社), 8. 8月. 1988 (08. 08. 88), 特許請求の範囲 & EP, A2, 272136 & US, A, 4904633	10, 11, 14, 15
Y	JP, A, 63-178848 (日本触媒化学工業株式会社), 22. 7月. 1988 (22. 07. 88), 特許請求の範囲 & EP, A2, 272136 & US, A, 4904633	10, 11, 14, 15
Y	JP, A, 4-90826 (工業技術院長), 24. 3月. 1992 (24. 03. 92), 特許請求の範囲 & EP, A1, 459396	10, 11
Y	JP, A, 1-139145 (トヨタ自動車株式会社), 31. 5月. 1989 (31. 05. 89), 特許請求の範囲, 図面 (ファミリーなし)	10, 11
Y	JP, A, 63-283727 (Bayer Aktiengesellschaft), 21. 11月. 1988 (21. 11. 88), 第3頁, 左下欄, 第13行-右下欄, 第16行, 図面 & EP, A2, 286967 & DE, A1, 3713169	10, 11